

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A61K 7/13, 7/135

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/33799

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

15. Juni 2000 (15.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/09005

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. November 1999

(23.11.99)

A1

(30) Prioritätsdaten:

7. Dezember 1998 (07.12.98) DE 198 56 342.6 DE 12. Mai 1999 (12.05.99) 299 08 464.7 16. Juli 1999 (16.07.99) DE 199 33 313.0 DE 21. Juli 1999 (21.07.99) 199 34 283.0

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUNZ, Manuela [DE/CH]; Route du Confin 18, CH-1723 Marly (CH). MÜLLER, Catherine [CH/CH]; Route du Confin 23, CH-1723 Marly (CH). OBERSON, Sylviane [CH/CH]; Route des Combes 26, CH-1726 Farvagny (CH). UMBRICHT, Gisela [CH/CH]; Route des Pralettes 11, CH-1723 Marly (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH). GÖTTEL, Otto [DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH). HAYOZ, André [CH/CH]; Quartier de l'Etolie, CH-1724 Senèdes (CH).

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AGENT FOR COLORING FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG VON FASERN

(57) Abstract

The invention relates to an agent for coloring fibers (A). Said agent is obtained by mixing before use a component A1 containing at least one enamine of formula (I) with a component A2 containing at least one carbonyl compound. The invention further relates to a multiple-component kit for coloring and subsequently decoloring fibers. Said kit consists of colorant A and a component B containing a sulfite. The invention also relates to a method for the temporary coloration of hair.

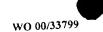
(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), welches vor der Anwendung durch Vermischen einer mindestens ein Enamin der Formel (I), enthaltenden Komponente A1 mit einer mindestens eine Carbonylverbindung enthaltenden Komponente A2 erhalten wird, sowie ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, welcher aus dem Färbemittel A und einer ein Sulfit enthaltenden Komponente B besteht; sowie ein Verfahren zum temporatren Färben von Haaren.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCI-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ	Albanien Armenien Österreich Australien Aserbaidschan	ES FI FR GA GB	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich	LS LT LU LV MC MD	Lesotho Litauen Luxemburg Letland Monaco Republik Moldau	SI. SK SN SZ TD TG	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo
BA BB BE BF BG BJ BR BY CA	Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik	GE GH GN GR HU IE IL IS IT JP	Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungam Irland Israel Island Italien Japan	MG MK ML MN MR MW MX NE	Madagaskar Die chemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger	TJ TM TR TT UA UG US	Tadschikistan Turkmenistan Türkei Türinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam
CF CG CH CI CM CN CU CZ DE DK EE	Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark Estland	KE KG KP KR KZ LC LI LK LR	Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korca Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia	NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Niederlande Norwegen Neusseland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	YU ZW	Jugoslawien Zimbabwe



Beschreibung

Mittel zur Färbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern (z.B. menschlichen Haaren), das aromatische Enamine und Carbonylverbindungen enthält, ein Verfahren zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern, ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, der sowohl Mittel zur Erzeugung einer Färbung auf der Faser als auch Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung enthält, sowie ein Verfahren zum Färben und späteren Entfärben von Fasern, insbesondere Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe wie z. B. die Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen und ermöglichen eine Grauabdeckung von etwa 20 %.

Im allgemeinen waschen sich direktziehende und oxidative Tönungen nach einigen Haarwäschen heraus. Die Zeitdauer hängt u. a. sehr stark von der Haarstruktur und der verwendeten Nuance ab. Oxidative Farben können teilweise mit der Zeit verblassen, verbleiben aber in der Regel bis zum nächsten Haarschnitt im Haar. Eine jederzeit mögliche Entfernung der Haarfärbung kann jedoch dann wünschenswert sein, wenn man eine besondere Farbe nur für einen bestimmten Zeitraum tragen will, oder eine Färbung dem Anwender nicht gefällt. Ebenso kann im Falle der Haarfärbung bei Erstverwendern die Möglichkeit einer schonenden und vollständigen Entfernung der Färbung die Angst vor einer zu drastischen Farbveränderung vermindern ("Färbung auf Probe").

Aus der DE-OS 197 45 292 ist die Verwendung einer Kombination von Malonaldehydderivaten, wie zum Beispiel Malonaldehyd-bis-dialkylacetalen, und Aminen oder CH-aciden Verbindungen zur Färbung von Haaren ohne Zusatz von Oxidationsmitteln bekannt. Ebenfalls ist es aus dem Stand der Technik, beispielsweise K.H.Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2.Auflage (1989), Seite 807+808, bekannt, sogenannte Abziehmittel, welche reduzierende oder oxidierende Wirkstoffe enthalten, zur Entfernung von mißlungenen Färbungen zu verwenden. Derartige Abziehmittel führen jedoch zu einer nicht unerheblichen Schädigung der Haare und ermöglichen nur in den seltensten Fällen eine vollständige Entfärbung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbesystem zur Verfügung zu stellen, daß ohne den Zusatz von Oxidationsmitteln (wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid) zum einen eine schonende, intensive und dauerhafte Färbung der Fasern und zum anderen eine schonende und vollständige Entfernung dieser Färbung zu jedem beliebigen Zeitpunkt ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bei Verwendung eines durch Vermischen eines Enamins der Formel (I) mit einer Carbonylverbindung erhaltenen Färbemittels auf schonende Weise intensive Färbungen erzielt werden, welche zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt wieder vollständig entfernt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, und dadurch gekennzeichnet ist, daß die eine Komponente (Komponente A1) mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,

in der R1 gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem gegebenenfalls mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, Hydroxygruppe, Methoxygruppe, Dialkylaminogruppe oder Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, vorzugsweise einem Phenylrest, oder einem 5-

gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus, vorzugsweise einem Pyridylrest, oder einem Naphthylrest ist; R2 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und R3 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, -O-, -NH-, -NR4- oder -S- ist, mit R4 gleich einer Alkylgruppe, Alkoxyalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste R1 und R3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, enthält und die andere Komponente (Komponente A2) mindestens eine Carbonylverbindung, insbesondere einen Aldehyd, enthält.

R3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden, wobei vorzugsweise R3 am aromatischen Rest R1 mit dem Kohlenstoff verbunden ist, der in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff steht.

Besonders bevorzugt sind Enamine der Formeln (II) bis (IX),

$$R5$$
 N
 CH_3
 $R2$
 (II)

$$R6$$
 X
 CH_3
 $R2$
 (IV)

$$R5$$
 X
 CH_3
 $R6$
 $R2$
 $(VIII)$

in denen X gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen (insbesondere 2 Methylgruppen) oder einer C1- bis C4-Alkylgruppe und einer Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten oder nichtalkylierten Stickstoffatom, oder einem Sauerstoffatom ist; und R2 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; und R5 und R6 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einem Halogenatom sind; und A gleich Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Monomethylsulfat, Sulfat, Hexafluorphosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, vorzugsweise Chlorid, Bromid und Hydrogensulfat ist.

Unter den Verbindungen der Formeln (I) bis (IX) sind die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt: 3-Ethyl-2-methylenbenzothiazolin, 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hydrogensulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluor-hexafluorphosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluor-antimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-tetrafluorborat, 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethyl-indolin oder dessen Salze, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-



benz[e]indolinium-bromid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-iodid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-sulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorphosphat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-methylsulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorantimonat und 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-tetrafluorborat.

Als geeignete Carbonylverbindungen sind insbesondere die folgenden Aldehyde zu nennen: Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd), 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd, 4- Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-

8

carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarbox-aldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

Das Enamin und die Carbonylverbindung werden bis kurz vor der Anwendung voneinander getrennt aufbewahrt. Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht in der Regel aus einer Mischung der beiden Komponenten A1 und A2, nämlich einer Farbträgermasse (A1), welche das Enamin und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Carbonylverbindung und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält. Diese beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Anwendung zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel vermischt und sodann auf die zu färbende Faser aufgetragen. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß eine oder beide Komponenten aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Die Enamine der Formel (I) und die Carbonylverbindungen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente A1 bzw. Komponente A2) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem durch Vermischen der Komponenten A1 und A2 erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel A das Enamin der Formel (I) und die Carbonylverbindung jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten ist.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente A1 und der Komponente A2 jeweils in einer Gesamtenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden , wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten A1 und A2 erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel A etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Zubereitungsform für das Färbemittel A und die Komponenten A1 und A2 kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Weitere geeignete Zubereitungsformen sind eine Creme, ein Gel, ein Aerosolschaum oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Enamine der Formel (I) und/oder der Carbonylverbindungen mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte

Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohle, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels A beträgt in der Regel 3 bis 11, vorzugsweise 6 bis 11, wobei sich der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten enamin-haltigen Komponente A1 mit der vorzugsweise sauer eingestellten carbonyl-haltigen Komponente A2 auf einen Wert einstellt, der durch die Alkalimenge in der Komponente A1 und die Säuremenge in der Komponente A2 sowie durch das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten beinflußt wird.

Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonate oder Ammoniumcarbonate oder

Säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel A wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der das Enamin enthaltenden Komponente A1 mit der die Carbonylverbindung enthaltenden Komponente A2 hergestellt und sodann auf die Faser aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel A ermöglicht eine schonende, gleichmäßige und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren. Überraschenderweise können diese Färbungen zu einem beliebigen Zeitpunkt schnell und schonend durch Reduktionsmittel wieder vollständig entfärbt werden.

Ein weiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er das erfindungsgemäße Färbemittel A und eine entfärbende Komponente B enthält, wobei die Komponente B als entfärbendes Agenz mindestens ein Sulfit, beispelsweise ein Ammoniumsulfit, Alkalisulfit oder Erdalkalisulfit, insbesondere Natriumsulfit oder Ammoniumsulfit, enthält.

12

Die Gesamtmenge an Sulfiten in der Komponente B beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent.

Das Mittel zur Entfärbung der dem Färbemittel A gefärbten Fasern (im folgenden "Entfärbemittel" genannt) kann als wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Entfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Das Entfärbemittel kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette - oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, das Entfärbemittel hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Entfärbepulver oder Entfärbegranulat beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Das Entfärbemittel kann zusätzliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel
Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise
Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie
Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder
Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren
oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie
Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate,
Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine,
oxethylierte Fettalkohle, oxethylierte Nonylphenole,
Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte

13

Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain, enthalten.

Der pH-Wert des Entfärbemittels beträgt etwa 3 bis 8, insbesondere 4 bis 7. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von geeigneten Säuren, beispielsweise α-Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Die Einwirkungszeit des Entfärbemittels beträgt je nach zu entfärbender Färbung und Temperatur (etwa 20 bis 50 Grad Celsius) 5 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr der Entfärbeprozeß beschleunigt werden kann. Nach Beendigung der Einwirkungszeit des Entfärbemittels wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Obwohl die Komponente B zur Entfärbung von mit dem Färbemittel A gefärbten Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, besonders gut geeignet ist, kann die Komponente B auch zur Entfärbung von anderen mit dem Färbemittel A gefärbten natürlichen oder synthetischen Fasern, wie zum Beispiel Baumwolle, Wolle, Seide, Viskose, Nylon, Celluloseacetat, verwendet werden.



Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1.1 bis 1.6: Haarfärbemittel

Enaminhaltige Komponente A1

Enamin der Formel (I)	Mengenangaben
[mit α-Tocopherol (Vitamin E) stab	ilisiert] gemäß Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Stearyalkohol-polyethylenglykoleth	ner mit
20 Mol Ethylenoxid im Molekül (St	eareth-20) 1,40 g
Isopropanol	20,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g
Aldehydhaltige Komponente A2	
Aldehydverbindung	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
direktziehender Farbstoff	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	3,06 g
Natriumlaurylsulfat	0,34 g
Lanolinalkohol	0,50 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

5 g der Komponente A1 werden mit 5 g der Komponente A2 vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Tabell Nr.	Tabelle 1: Färbe-Resultate Nr. a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2	Farbton nach dem Färben		Farbn	Farbmeßwerte a	e p
= =====================================	in (a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-rot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	-10,40
	indolin 2,0 g in (b) 4-Hydroxy-3-methoxy-		Nach dem Färben:	+25,32; +58,19; +12,67	58,19;	+12,67
1.2	benzaldehyd 1,76 g in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
1.3	indolin 2,0 g in b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	orange intensiv-gelb	Nach dem Färben: +44,34;+73,22; unbehandelte Haare: +83,30; -0,48;	+44,34;+73,22; +42,70 +83,30; -0,48; +10,40	73,22; -0,48;	+42,70
	indolin 2,0 g in b) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd 1,76 g		Nach dem Färben:	+58,96; +33,01; +66,62	+33,01;	+66,62

apelle	labelle I: (ronserung)			L		9
1	S. Enaminhaltine Komponente A1	Farbton nach		rard	Faromesweile	<u>n</u>
Ė	A) Aldehydhaltige Komponente A2	dem Färben		.	๙	q
4.1	in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	-10,40
	indolin 2,0 g			, ,	.77.06.	7
	in b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd		Nach dem Färben: +45,75; +77,20, +0,3+	- 45,75;	+(1,20,	t, 0,
	1,72 9		-		9.0	10.40
1.5	in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-	unbehandelte Haare: +63,30, -0,40,	+02,20,	, , ,) -
	indolin 2,0 g	weinrot		9	.04.40.	44
	in b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd		Nach dem Färben:	+21,81;	+21,81; +37,19,	
	1,59 g					

Tabelle 1: (Fortsetzung)

	S Casaminhaltine Komponente A1	Farbton nach		Farb	Farbmeßwerte	rte E
Ž.	a) Ellalling and Second Albertage Nombonente A2	dem Färben			æ	Ω.
1.6	in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
	indolin 2,0 g	rotbraun			0	
	in b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd		Nach dem Färben:	+19,86; +16,36;	+16,36;	10,5+
	. 6,80 g					
	3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd					
	0,88 g					
	1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-					
	[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol					
	(HC Blue No. 2) 2,00 g					

Beispiele 1.7 bis 1.21: Haarfärbemittel

Enamin der Formel (I) enthaltende Komponente A1

E main des Formal (I)	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
Enamin der Formel (I)	0,30 g
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
	23,00 g
Ethanol	ad 100,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird Verbindung (I) mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol und mit 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt und sodann zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2

Aldenyanangertemp	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
Aldehydverbindung	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
direktziehender Farbstoff	12,00 g
Cetylstearylalkohol	10,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	, 3
Ethanol	23,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird die Aldehydverbindung sowie ggfs. die

direktziehenden Farbstoffe, mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der Komponente A1 werden mit 5 g der Komponente A2 vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf eine Haarsträhne aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

WO 00/33799	

Tabel Nr.	Tabelle 2: Färbe-Resultate Nr. a) Enaminhaltige Komponente A1	Farbton nach dem Färben		Farbm	Farbmeßwerte	a e
) Alderi Janes (a					i.
7	in (a) 1 1 2 3-Tetramethyl-1H-	rosarot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
<u> </u>	benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g		Nach dem Färben: +47,43; +50,09; +3,75	+47,43; +	-50,09;	+3,75
	in (b) 4-Hydroxy-3-methoxy-					
	benzaldehyd 1,76 g					0
1.8	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	orange	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
	benz[e]indolinium-bromid 3,51 g		Nach dem Färben:	+60,27;+53,71; +43,90	53,71;	+43,90
	in b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g			1		
6.7	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	gelb	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	: +83,30;	-0,48;	+10,40
	benz[e]indolini um -chlorid 2,99 g		Nach dem Färben:	+68,20; +22,52; +57,04	+22,52;	+57,04
	in b) 3-Hydroxy-4-methoxy-					
	benzaldehyd 1,76 g					

Tabelle	Tabelle 2: (Fortsetzung)				C	
	S. Enaminhaltine Komponente A1	Farbton nach		Farb	Farbmeßwerte	te
Ž.	a) Eliaillilliance South Algebrothaltiae Komponente A2	dem Färben		_	æ	q
4	1 10 in a) 1 1 2 3-Tetramethyl-1H-benz[e]- rosa	rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
2	indolinium-methylsulfat 3,86 g		Nach dem Färben: +52,30; +47,22;	+52,30; +	-47,22;	-7,93
	in b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd					
	1,72 g					
1.11		weinrot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +32,40; +37,51; +1,86	+83,30;	-0,48;	-83,30; -0,48; +10,40 +32,40; +37,51; +1,86
	benz[e]indolinium-bromid 3,5 l g in b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd					
	1,59 g		=		ġ	+10.40
1.12	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	blau-violett	unbehandelte Haare: +63,30, -0,+0, 10,10	+00,00,	-0,40,	+63,30, -0,40, -10,40
	benz[e]indolinium-jodid 4,05 g		Nach dem Farben:	+30,10	, +32,09	0, 1
	in b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-					
	benzaldehyd 2,10 g					

	4	
WO 00/337	199	

_
7
ᆰ
=1
-11
Σ I
m
in
ائة
Ħ١
.91
ш
${}^{\sim}$
::
N
al
۳.
-31
뗏
2
a
-

apelle	labelle 4. (Follocituing)				•	
Z	a) Enaminhaltige Komponente A1	Farbton nach		Fart	Farbmelswe пе	Te
	b) Aldehydhaltige Komponente A2	dem Färben		ب	æ	ф
4.1	13 in (a) 1.1.2.3-Tetramethyl-1H-	petrol	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
2	benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g		Nach dem Färben: +21,51; +11,82;	+21,51; +	٠11,82;	-6,08
	in (b) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd					
	Monohydrat 1,98 g				,	0
1.14	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	violett	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
	benz[e]indolinium chlorid 3,00 g		Nach dem Färben:	+21,43;	+21,43; +11,30;	-6,36
	in b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd					
	0,80 g;					
	3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd					
	0,88 g;					
	1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-					
	[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol					
	(HC Blue No. 2) 2,00 g					

Ω

. Earhmoftworth		ärben L a	
Tabelle 2: (Fortsetzung)	a) Enaminhaltige Komponente A1 Farbton nach	h) Aldehydhalfige Komponente A2 dem Färben	
Tabelle	Ž		

1.15	(a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-rot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30; -0,48;	+10,40
	indoliniumchlorid 2,42 g				110 67
	(b) 4-Hydroxy-3-methoxy-		Nach dem Färben:	+25,32; +56,19, +12,07	10,21+
	benzaldehyd 1,76 g		:	00.00	7
1.16	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-	unbehandelte Haare: +83,30; -0,46, +10,40	+83,30; -0,46,	0,,01
	indoliniumchlorid 2,42 g	orange	1	.44.04.470.00.	07 67 1
	b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g		Nach dem Färben:	+44,34;+73,22, +42,70	142,10
1.17	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-gelb	unbehandelte Haare: +83,30; -0,46, +10,+0	+83,30; -0,46,	÷,0,
	indoliniumchlorid 2,42 g		15 Jon 5 Hon. + 58 96: + 33 01: +66 62	+58 Q6. +33 01.	+66.62

benzaldehyd 1,76 g

b) 3-Hydroxy-4-methoxy-

Nach dem Färben: +58,96; +33,01; +66,62

Tabelle	Tabelle 2: (FOITSELZUING)	•		Farhm	Farhmeßwerte	
Ž.	a) Enaminhaltige Komponente A1	Farbton nach				
	b) Aldehydhaltige Komponente A2	dem Färben		ا د	m	α
9	2) 1 2 3 3-Tetramethyl-3H-	intensiv-rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48; +	10,40
01.1						
	indoliniumchlorid 2,42 g			14575. +	.77 26.	+0.54
	b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd		Nach dem Farben: +45,75, 17,125, 135	, ,		
	1,72 g		:		.07	40.40
1.19	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-	unbehandelte Haare: +63,30, -0,40, 10,43	+83,30,	, to , to ,) -
	indoliniumchlorid 2,42 g	weinrot	- : !	20	127 10.	+5 12
	b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd		Nach dem Färben:	10,12+	+21,01, +37,19,	
	1,59 g			.00 30.	78.	+10.40
1.20	a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-violett	unbehandelle Haare: +65,50, -0,40,	+02,30,	, ,	
	indoliniumchlorid 2,42 g			00 70	.04 00: ±40 64:	-8 16
	b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-		Nach dem Farben.	,20°+2+	· · · · · ·	
	benzaldehyd 2,10 g					

Tabelle	Tabelle 2: (Fortsetzung)	Farbton nach		Farbme	Farbmeßwerte	
ŗ.	a) Enamiliaringe romponente A2	dem Färben		L	ro D	Ω
	D) Aldenyandrige					
121	121 a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium intensiv-	intensiv-	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30;	-0,48;	+10,40
	, bromid 2,93 g	rotbraun	:	900	16 36.	13 51
	b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd		Nach dem ⊦arben:	+18,00, +10,00,	,000)
	0,80 g,					
	3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd					
	0,88 g,					
	1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-					

[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol

(HC Blue No. 2) 2,00 g

Beispiele 2.1 bis 2.20: Haarfärbemittel

Enaminhaltige Komponente A1

Enamin der Formel (I)	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
	0,3 g
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	12,0 g
Cetylstearylalkohol	40.0
Laurylethersulfat, 28%ige wäßrige	e Losung
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird Verbindung (I), mit dem Ethanol und dem restlichen Wasser sowie der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10%iger Natronlauge auf 11,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2

Aldehydverbindung	Mengenangaben gemäß	Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	-	12,0 g
•	a Lösuna	10,0 g
Laurylethersulfat, 28%ige wäßrige	, Looung	0,3 g
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure		23,0 g
Ethanol		ad 100,0 g
Wasser, vollentsalzt		au 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd, mit dem Ethanol und dem restlichen

WO 00/33799

Wasser sowie der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

Die Komponente A1 und die Komponente A2 werden im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt. Das so erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Haar kann zu einem beliebigen Zeitpunkt (beispielsweise nach mehreren Tagen oder Wochen) mit einer 5 %igen Natriumsulfit-Lösung mit einem pH-Wert von 5 (Komponente B) innerhalb von 20 Minuten bei 40 °C wieder vollständig entfärbt werden.

Die Färbe- und Entfärbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:	le 3:				
Ž.	in A1 enthaltenes Enamin (I);	Farbton	Farbmeßwerte	Entfärbe	ത
		nach der	L a b	-grad(%)	_
		Färbung			1
2.1	in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	01	
	indolinium chlorid 2,42 g;	intensiv	Nach dem Färben: +34,04; +68,92; +19,11	_	
	in (A2) 4-Hydroxy-3-methoxy-	rot	Nach dem Entfärben: +84,19; +9,28; +18,85	35 86	
	benzaldehyd 1,76 g				
2.2	in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	0.1	28
	indolinium chlorid 2,42 g;	intensiv	Nach dem Färben: +52,07; +69,44; +56,39	39	
	in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g	orange	Nach dem Entfärben: +82,72; +11,60; +17,04	34 86	
2.3	in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	40	
	3Hindolinium chlorid 2,42 g;	intensiv	Nach dem Färben: +67,01; +26,58; +78,16	3,16	
	in (A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-	gelb	Nach dem Entfärben: +84,10; +10,52; +17,29	,29 84	
	benzaldehyd 1,76 g				

Tabel	Tabelle 3: (Fortsetzung)		и	Carbmonwerto	ţ	Fuffärbe
Ž.	in A1 enthaltenes Enamin (I);	Farbton	-	albillebwei	2	(%) Value
	in A2 enthaltener Aldehyd	nach der		U	2	(a) haif-
		Färbung				
2.4	in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	30, -0,48;	+	
	indolinium chlorid 2,42 g;	intensiv	Nach dem Färben: +26,06; +52,34;	16; +52,34;	0,0-	œ o
	in (A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-	violett	Nach dem Entfärben: +80,48; +7,53;	48; +7,83;	06,61+	9
	benzaldehyd 2,10 g			.00	110 40	
2.5	in (A1) 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,40, +10,40	,30, -0,40,	04,014	
	indolin 2,00 g;	intensiv	Nach dem Farben: +24,11, +41,30,	,06,141,30,		83
	in (A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd	weinrot	Nach dem Entfärben: +80,00; +9,09;	60,8+ ;00;	+ + + +	70
	1,59 g					
2.6	in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-				40 70	
	benz[e]indolinium iodid 4,05 g;		unbehandelte Haare: +34,41; +1,21; +13,10	4,41; +1,21	0/101+	
	in (A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-	schwarz	Nach dem Färben: +23		9, +0,00 8, 40 AB	α u
	benzaldehyd 1,59 g		Nach dem Entfärben: +30,81;		+6,20, +12,43	

WO 00/33799

Tabell Nr.	Tabelle 3: (Fortsetzung) Nr. in A1 enthaltenes Enamin (I); in A2 enthaltener Aldehyd	Farbton nach der Färbung	٠.	Farbmeßwerte a b	Entfärbe -grad(%)
2.7	in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g;	rot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +47,43; +50,09; +3,75	+83,30; -0,48; +10,40 +47,43; +50,09; +3,75	0,40
2.8	in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,76 g benzaldehyd 1,76 g in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g	nach der Entfärbung: orange	weiss unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +60,27; +53,71; +43,96	+83,30; -0,48; +10,40 +60,27; +53,71; +43,96	10,40
		nach der Entfärbung:	weiss		

rabelle	Tabelle 3: (Fortsetzung)	\$ 6 4 1 1		Farbmeßwerte	
ž.	in A1 enthaltenes Enamin;	Farbton	_	e L	p
	in A2 enthaltener Aldehyd	nacıı vel Färbung/			
		Entfärbung		00.00	+10.40
2.9	in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid 4,05 g;	gelb	unbehandelte Haare: +83,30, -0,45, 107.5 Nach dem Färben: +68,20; +22,52; +57,04	+83,30, -0,10, 10,10,10,10,10,10,10,10,10,10,10,10,10,1	+57,04
	in (A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd 1,76 g	nach der Entfärbung:	weiss		
2.10		rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +52,30; +47,22; -7,93	+83,30; -0,48; +52,30; +47,22;	; +10,40
	in (A2) 4-Dimethylaminobenzaldehyd 1,72 g	nach der Entfärbung:	weiss		

WO 00/33799

Entfärbung: weiss

nach der

methoxybenzaldehyd 1,75 g

Farbmeßwerte	-	4	
1	Farbton	nach der	
rabelle 3: (Fortsetzung)	in A1 enthaltenes Enamin;	in A2 enthaltener Aldehyd	
abell	Ž.		

Z F	in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd	Farbton nach der Färbung/ Entfärbung			7	a
2.13	in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g	intensiv gelb	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +81,27; -4,04; +94,57	+83,30; -0,48; +10,40 +81,27; 4,04; +94,57	-0,48; -4,04;	+10,40
2.14		nach der Entfärbung: intensiv orange	weiss unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +47,00; +71,71; +47,92	+83,30;	-0,48;	+83,30; -0,48; +10,40

q	10 40	24,40		+10.40	+6,25	
Farbmeßwerte a	02 200 48. +	+39,51; +72,92; +24,40		-0.48:	+37,36; +76,29;	
L		unbehandelte Haare: 703,504, 75,754 Nach dem Färben: +39,51; +72,92; +24,40		weiss	unbehandelte haare. Nach dem Färben:	schwach rosa
Farbton nach der Färbung/	Entfärbung	intensiv rot	nach der	Entfärbung:	intensiv rosa	nach der Entfärbung:
Tabelle 3: (Fortsetzung) Nr. in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd		in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g;	in (A2) 3,5-Dimethyl-4-	nyaloxyberizaren.ye 1,73 g		in (A2) 4-Dimethylamino-2-methoxy- benzaldehyd 2,10
Tabelle Nr.		2.15			2.16	

7.17 2.17 2.18 2.18	Tabelle 3: (Fortsetzung) Nr. in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd 2.17 in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd 2,0 g 2.18 in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd	Farbton nach der Färbung/ Entfärbung intensiv rot-violett nach der Entfärbung:	L a b b	Farbmeßwerte L a b +83,30; -0,48; +10,40 +19,53; +21,90; -2,69 +83,30; -0,48; +10,4 +21,51; +11,82; -6,0	a -0,48; -0,48; +11,82;	b +10,40 +10,40 -6,08
	2,0 g	nach der				
		Entfärbung:	weiss			

Entfärbung: weiss

Tabelle	Tabelle 3: (Fortsetzung)			Earhmoßworte	4	
Ŗ.	in A1 enthaltenes Enamin;	Farbton		rainiiebwa		
	in A2 enthaltener Aldehyd	nach der		a L	Ω	
		Färbung/				
		Entfärbung				- 1
	in (A1) 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30; -0,4	3; +10,40	
Z.19		weinrof	Nach dem Färben:	+26,67; +45,74;	4, 4,84	
	in (A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd					
	1.59 a	nach der				
		Entfärbung:	weiss			
2.20	in (A1) 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40	+83,30; -0,	18; +10,40	
24:4		orange	Nach dem Färben:	+54,25; +67,96; +39,02	36; +39,0 <u>2</u>	
	in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g					
		nach der				



Beispiele 3.1 bis 3.2: Haarfärbemittel	
Enaminhaltige Komponente A1	
1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin	2,0 g
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Stearyalkohol-polyethylenglykolether mit	
20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20)	1,4 g
Isopropanol	20,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g
Aldehydhaltige Komponente A2 (3.1)	
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	1,76 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Stearyalkohol-polyethylenglykolether mit	
20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20)	1,40 g
Isopropanol	20,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g
Aldehydhaltige Komponente A2 (3.2)	
4-Hydroxybenzaldehyd	1,41 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Stearyalkohol-polyethylenglykolether mit	
20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20)	1,40 g
Isopropanol	20,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

5 g der enaminhaltigen Komponente A1 werden mit 5 g der aldehydhaltigen Komponente (A2/3.1) bzw. (A2/3.2) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte hellbraune Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Beispiele 3.3 bis 3.4: Haarfärbemittel

Enaminhaltige Komponente A1

Litalianiana	2.42 a
1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid	2,42 g
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	0,30 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
•	10,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	23,0 g
Ethanol	, 0
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird das1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol und mit der 6-O-Palmitoyl-Lascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.3)

4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	1,76 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g
Wasser, Volicitionize	

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.4)	
-	1,416 g
4-Hydroxy-benzaldehyd	12,00 g
Cetylstearylalkohol	10,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	, ,
	23,0 g

Ethanol
Wasser, vollentsalzt
ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd, mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme (A2/3.3) bzw. (A2/3.4) wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid enthaltenden Komponente A1 werden mit 5 g der aldehydhaltigen Komponente (A2/3.3) bzw. (A2/3.4) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte hellbraune Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Beim sich anschließenden Waschtest werden die gefärbten Strähnen jeweils 5mal mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Nach jedem Waschvorgang werden die L*a*b*-Werte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Färbe-Resultate und Waschstabilität

		4000	Fa	Farbmeßwerte	rte
Ž.	Enaminhaltig	raroton nacii	-	n	q
	Aldehydhaltige Komponente Az				
3.1	in A1: 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-rot	Vor dem Färben: 60,31;	60,31; +11,53; +31,63	+31,63
	indolin 2,0 g		Nach dem Färben: 27,60; +49,86;	+49,86;	+7,56
	in A2: 4-Hydroxy-3-methoxy-		Nach 1x Waschen: 28,44; +49,48;	+49,48;	+6,63
	benzaldehyd 1,76 g		Nach 2x Waschen: 28,24; +49,14;	+49,14;	+5,55
			Nach 3x Waschen: 28,66; +49,78;	+49,78;	+5,47
			Nach 4x Waschen: 28,27; +49,25;	+49,25;	+6,39
			Nach 5x Waschen: 28,16; +49,15;	; +49,15;	+6,34

Nach 4x Waschen: 39,39; +52,29; +28,72

Nach 5x Waschen: 39,75; +51,24;

Tabelle 4: (Fortsetzung)

		Earbton nach	Far	Farbmeßwerte	
ž	Enaminhaltige Komponente A1	dom Eärben	_1	Ø	q
	Aldehydhaltige Komponente A2				
				7.44	12163
	1133-Trimethyl-2-methylen-	intensiv-	Vor dem Färben: 60,31; +11,53, +31,53	; +11,53,	
3.2		apuero			
	indolin 2,0 g		Nach dem Färben: 40,74; +55,06;	; +55,06;	+34,51
	in A2: 4-Hydroxybenzaldehyd 1,41 g		14231 4 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	3. +54.07;	+31,17
			Nach 1x Washien. 55,5		
			Nach 2x Waschen: 39,54; +53,48;	4; +53,48;	+29,91
			Nach 3x Waschen: 40,54; +53,43;	4; +53,43;	+31,95
			ואמחו סע הבבייי		1

Tabelle 4: (Fortsetzung)

		Earbton nach	Farl	Farbmeßwerte	a
ž	Nr. Enaminhaltige Komponente At	dem Färben	_1	B	р
	Aldenyanalinge Northborrons				
3.3	in A1: 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-rot	Vor dem Färben: 60,31;	60,31; +11,53; +31,63	+31,63
	indolinium chlorid 2,42 g		Nach dem Färben: 27,60; +49,86;	+49,86;	+7,56
	in A2: 4-Hydroxy-3-methoxy-		Nach 1x Waschen: 28,44; +49,48;	+49,48;	+6,63
	benzaldehyd 1,76 g		Nach 2x Waschen: 28,24; +49,14;	, +49,14;	+5,55
			Nach 3x Waschen: 28,66; +49,78;	; +49,78;	+5,47
			Nach 4x Waschen: 28,27; +49,25;	; +49,25;	+6,39
			Nach 5x Waschen: 28,16; +49,15;	; +49,15;	+6,34

+29,91 +31,95

Nach 2x Waschen: 39,54; +53,48;

+28,72

Nach 5x Waschen: 39,75; +51,24;

Nach 3x Waschen: 40,54; +53,43; Nach 4x Waschen: 39,39; +52,29;

_
\neg
$ ^{\circ}$
위
1
NI
انند
7
Ψ_{1}
rn!
π
_=
O
1.
ш
\sim
• • •
*
•
CO
_
-
41
w
0
~
, , ,

WO 00/33799

Ž.	Nr. Enaminhaltige Komponente A1	Farbton nach		Fart	Farbmeßwerte	ē
	Aldehydhaltige Komponente A2	dem Färben		ر	Ø	þ
3.4	in A1: 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-	intensiv-	Vor dem Färben: 60,31; +11,53; +31,63	60,31;	+11,53;	+31,63
	indolinium chlorid 2,42 g	orange				
	in A2: 4-Hydroxybenzaldehyd 1,41 g		Nach dem Färben: 40,74; +55,06;	40,74;	+55,06;	+34,51
			Nach 1x Waschen: 39,86; +54,07;	39,86;	+54,07;	+31,17

WO 00/33799

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Der Wert D gibt die Farbdifferenz an, die zwischen den unbehandelten und den gefärbten bzw. entfärbten Strähnchen besteht. Er wird folgendermaßen bestimmt:

$$D = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_o)^2}$$

wobei L_0 , a_0 und b_0 die Farbmesswerte von unbehandeltem Haar und L_i , a_i und b_i die Werte des behandelten Haares darstellen. Die Entfärberate in Prozent wurde folgendermaßen ermittelt:

Entfärbe-% = [1 - (D nach Entfärbung/D nach Färbung)] x 100.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung von Fasern, welches durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente (A1) mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,

in der R1 gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem gegebenenfalls mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, Hydroxygruppe, Methoxygruppe, Dialkylaminogruppe oder Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, vorzugsweise einem Phenylrest, oder einem 5gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus, vorzugsweise einem Pyridylrest, oder einem Naphthylrest ist; R2 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und R3 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylengruppe, -O-, -NH-, -NR₄- oder -S- ist, mit R₄ gleich einer Alkylgruppe, Alkoxyalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste R1 und R3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, enthält und die andere Komponente (A2) mindestens eine Carbonylverbindung enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin der Formel (I) oder dessen Salz ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln (II) bis (IX),

in denen **X** gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen oder einer C1-bis C4-Alkylgruppe und einer Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten oder nichtalkylierten Stickstoffatom, oder einem Sauerstoffatom ist; und **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; und **R5** und **R6** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einem Halogenatom sind; und **A** gleich Chlorid, Bromid, lodid, Hydrogensulfat, Monomethylsulfat, Sulfat, Hexafluor-phosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin der Formeln (II) bis (IX) ausgewählt ist aus 3-Ethyl-2-methylenbenzothiazolin, 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-iodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluorphosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium hexafluorantimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-tetrafluorborat, 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethyl-indolinium-tetrafluorborat, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid, 1,1,2,3-Tetra

benz[e]indolinium-bromid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-iodid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-sulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorphosphat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-methylsulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorantimonat und 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-tetrafluorborat.

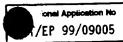
Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, 4. daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Vanillin (4-Hydroxy-3methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd), 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4hydroxy-benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd, 4- Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3WO 00/33799

carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarboxaldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin und die Carbonylverbindung in dem gebrauchsfertigen Färbemittel jeweils in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.
- 7. Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Färbemittel A gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und eine entfärbende Komponente B enthält, wobei die Komponente B mindestens ein Sulfit enthält.
- 8. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit ausgewählt ist aus den Ammoniumsulfiten, Alkalisulfiten und Erdalkalisulfiten.
- 9. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit in der Komponente B in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

50

10. Verfahren zur temporären Färbung von Haaren, bei dem das Haar mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 gefärbt wird und zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt durch Behandlung der Haare mit einer sulfithaltigen Zubereitung für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C wieder entfärbt wird.



A CLASSIFIC 7	CATION OF SUBJECT MATTER A61K7/13 A61K7/135	
According to b	nternational Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
D DEL 00 9	ARCHED	
Minimum doo IPC 7	umentation searched (classification system followed by classification symbols) $A61K$	
	on searched other than minimum documentation to the extent that such docume	
Electronic de	ta base consulted during the international search (name of data base and, wh	ere practical, search terms used)
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pass	ages Protest & Committee
A	EP 0 370 492 A (SQUIBB BRISTOL MYERS C 30 May 1990 (1990-05-30)	0) 1-3
A EP 0 826 668 A (OREAL) 4 March 1998 (1998-03-04) claims 1,17		
A	EP 0 497 697 A (OREAL) 5 August 1992 (1992-08-05) claim 1	1
A	EP 0 376 776 A (OREAL) 4 July 1990 (1990-07-04) claims 1,7	1
A	US 3 800 809 A (SAAD H ET AL) 2 April 1974 (1974-04-02) claim 1	7,8
Further documents are field in the continuation of box C. Y Patent family members are field in annex.		
"A" document on the confidence of the confidence	ment defining the general state of the art which is not of sidered to be of particular relevance. In the comment but published on or after the international of comment which may throw doubts on priority claim(s) or ment which may throw doubts on priority claim(s) or only is claim to establish the publication date of another claim or other special reason (as aspecified) ament referring to an oral disclosure, use, exhibition or or means.	or document published after the international fling date priority date and not in conflict with the application but ad to understand the principle or theory underlying the vention considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to worke an inventive step when the document is taken stone current of particular relevance; the claimed invention are not be considered to involve an inventive attention are not be considered to involve an inventive attention are not be considered to involve an inventive attention are not be considered to involve an inventive attention attention current is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person stilled in the art.
late	A greu gue bulourà deme cresmen	ate of mailing of the international search report
Date of t	the actual completion of the international search 22 February 2000	06/03/2000
Name a		Beyss, E

IN NATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No C/EP 99/09005

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EB 0270402		30-05-1990	US	4932977 A	12-06-1990
EP 0370492	^	23 00 20-3	CA	1333364 A	06-12-1994
			ES	2053926 T	01-08-1994
			JP	2180810 A	13-07-1990
			JP	2900043 B	02-06-1999
		04-03-1998	FR	2752574 A	27-02-1998
EP 0826668	A	04 03 1330	DE	69700298 D	05-08-1999
			DE	69700298 T	04-11-1999
			JP	10088018 A	07-04-1998
50.0407607		05-08-1992	FR	2672210 A	07-08-1992
EP 0497697	A	05-00 137E	AT	131035 T	15-12-1995
			CA	2060488 A	02-08-1992
			DE	69206435 D	18-01-1996
			DE	69206435 T	02-05-1996
			ES	2089431 T	01-10-1996
			JP	4338321 A	25-11-1992
			US	5190564 A	02-03-1993
		04-07-1990	LU	87403 A	10-07-1990
EP 0376776	М	37 07 2550	ĀŤ	80793 T	15-10-1992
			CA	2004742 A	06-06-1990
			CN	1043177 A	20-06-1990
			GR	3006290 T	21-06-1993
			JP	2259174 A	19-10-199
			JP	2966865 B	25-10-1999
			PT	92486 A,B	29-06-199
			ÜŚ	5053053 A	01-10-199
			ZA	8909322 A	26-09-199
US 3800809	A	02-04-1974	NON	E	

a klassifi IPK 7	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/13 A61K7/135		
a. Later lede	met onel en Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifika	don und der IPK	
D DECUED	CHAPPITE GERIETE		
Recherchiert IPK 7	er Mindestprütstoff (Klaseifikationesystem und Klassifikationesymbole) A61K	isordideselfitation (IPK) oder nach der nationalen Klaselfitation und der IPK EETE Icht (Klaselfitationseystem und Klaselfitationsrymbote) Im Mindeseprütetrift gehörende Veröffertfichungen, soweit diese unter die nachrechterten Gebere halten In Recherche konsultierte destronische Deterbenk (Name der Deterbenk und evst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte destronische Deterbenk (Name der Deterbenk und evst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte destronische Deterbenk (Name der Deterbenk und evst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte destronische Deterbenk (Name der Deterbenk und evst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte destronische Deterbenk (Name der Deterbenk und evst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte Such und er Such und er Such und erst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte Such und erst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte Such und erst. vernendete Suchbegriffe) In Recherche konsultierte Such und erst. vernendete Suchbegriffe Such und erst. vernendete Vernendete verden und erst. vernendete Verdendete verden und erst. vernendete Verdendete verden und erst. vernendete verden und erst. vernendete verden und erst. vernendete verden und erst. verdendete verden und erst. verdendete verden und erst. verdendete verden und erst. verdendete verden und erst. verdend	
Recherchier	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit	diese unter die recherchierten Gebiete fa	Jen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name	der Detenbank und evil. verwendete Su	ohbegriffe)
0.410.905	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe de	r in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 370 492 A (SQUIBB BRISTOL MYER 30. Mai 1990 (1990-05-30)	1-3	
A	EP 0 826 668 A (OREAL) 4. März 1998 (1998-03-04) Ansprüche 1,17		1,4
A	EP 0 497 697 A (OREAL) 5. August 1992 (1992-08-05) Anspruch 1		1
A	EP 0 376 776 A (OREAL) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Ansprüche 1,7		1
A	US 3 800 809 A (SAAD H ET AL) 2. April 1974 (1974-04-02) Anspruch 1		7,8
	eitere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anheng Patentfamille	
Beand 'A" Verö abe 'E" ålten An 'L" Verö sch an an ool au 'O" Ven	inelimen ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : flentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, r nicht als besonders bedeutsam anzuserhen ist se Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neldedatum veröffentlicht worden ist flentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- einen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer seren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden vollen die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie geführt) trentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht er den verbenstellen Anneldedatum, aber nach	oder dem Priorizzadezin vertrieten Armeldung rücht kollidiert, sondern ni Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "Veröffertlichung von besonderer Bede kann eileln aufgrund dieser Veröffertli erfinderischer Tätigkeit beruhend bet yr Veröffertlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffertlichung m Veröffertlichungen dieser Kategorie I diese Verbindung für einen Fachman	ir zum Verständnie des der soder der ihr zugkundellegenden sutung; die beanspruchte Erfindung ichung nicht als neu oder auf sutung; die beanspruchte Erfindung keit berühend betrachtet it einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und n nahellegend ist
de	ontersionung, und von dellin den inn veröffentlicht worden let n beenspruchten Prioritätsdettum veröffentlicht worden let es Abschlusses der Internstionalen Recherche		
Deatum o	22. Februar 2000		
Name u	nd Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL – 2250 HV Füjewijk Tel. (491–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (491–70) 340–3016	Beyss, E	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
		30-05-1990	US	4932977 A	12-06-1990
EP 0370492	A	30-02-1330	CA	1333364 A	06-12-1994
			ES	2053926 T	01-08-1994
			JP	2180810 A	13-07-1990
			JP	2900043 B	02-06-1999
		04 02 1000	FR	2752574 A	27-02-1998
EP 0826668	Α	04-03-1998	DE	69700298 D	05-08-1999
			DE	69700298 T	04-11-1999
			JP	10088018 A	07-04-1998
		05-08-1992	FR	2672210 A	07-08-1992
EP 0497697	Α	05-06-1332	AT	131035 T	15-12-1995
			CA	2060488 A	02-08-1992
			DE	69206435 D	18-01-1996
			DE	69206435 T	02-05-1996
			ES	2089431 T	01-10-1996
			JP	4338321 A	25-11-1992
			US	5190564 A	02-03-1993
	Α	04-07-1990	LU	87403 A	10-07-1990
EP 0376776	A	07 07 1550	AT	80793 T	15-10-1992
			CA	2004742 A	06-06-1990
			CN	1043177 A	20-06-1990
			GR	3006290 T	21-06-1993
			JP	2259174 A	19-10-1990
			JP	2966865 B	25-10-1999 29-06-1990
			PT	92486 A,B	01-10-1991
			US	5053053 A	26-09-1990
			ZA	8909322 A	70-09-1990
US 3800809	Α	02-04-1974	KEI	NE	